

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-200254

(43)Date of publication of application : 11.08.1989

(51)Int.Cl. G03C 7/34  
G03C 1/06

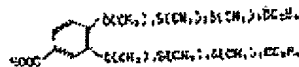
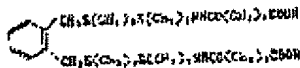
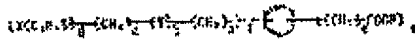
(21)Application number : 63-025321

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 04.02.1988

(72)Inventor : HIRABAYASHI SHIGETO

## (54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL



(57)Abstract:

PURPOSE: To improve processing stability by incorporating a phenolic cyan coupler having an ureide group in the 2nd position into at least one layer of silver halide emulsion layers and incorporating the compd. expressed by the specific compsu. formula, etc., into the silver halide emulsion layer contg. said cyan coupler.

CONSTITUTION: The silver halide photographic sensitive material having the silver halide emulsion layers on a base contains the phenolic cyan coupler having the ureide group in the 2nd position in at least one layer of the silver halide emulsion layers thereof. The compd. expressed by the formula I or the salt thereof is incorporated into the silver halide emulsion layer contg. said cyan coupler. In the formula, Y denotes an oxygen atom or sulfur atom; X denotes -NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH or -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> or -S(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z-OH (Z is CH<sub>2</sub> or CO); (a), (b), (g) respectively denote 0 or 1 integer. (c) Denotes 0W3 integer; (d), (e) respectively denote 0W2 integer; (f) denotes 2W6 integer; (m) denotes 1W6 integer and has  $\geq 3$  sulfur atoms in the molecule. The example, of the formula I is shown by the formulas II, III.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平 1-200254

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
G 03 C 7/34  
1/06

識別記号 庁内整理番号  
7915-2H  
Z-7102-2H

⑭ 公開 平成 1 年 (1989) 8 月 11 日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 15 頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 昭 63-25321

⑰ 出 願 昭 63(1988) 2 月 4 日

⑱ 発 明 者 平 林 茂 人 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号

明 細 書

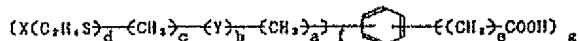
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層には 2 位にウレイド基を有するフェノール系シアンカブラが含有されており、また該シアンカブラを含有するハロゲン化銀乳剤層に下記一般式〔S〕で示される化合物又はその塩が含有されていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔S〕



〔式中、Y は酸素原子又は硫黄原子を、X は -NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、又は -S(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z-OH (Z は CH<sub>2</sub> または CO) を、a、b、g は各々 0 又は 1 の整数を、c は 0 ~ 3 の整数を、d、e は各々 0 ~ 2 の整数を、f は 2 ~ 6 の整数を、m は 1 ~ 6 の整数を表

し、かつ、分子中に 3 以上の硫黄原子を有する。〕

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、更に詳しくは処理安定性が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

(従来技術)

従来より、カラーネガ感光材料の赤感光性乳剤層に用いるシアンカブラであって、漂白工程または漂白定着工程で還元褪色を生起しないカブラとして、例えば特開昭 56-65134 号、同 58-118643 号に記載された 2 位にウレイド基を有するフェノール系カブラが知られている。

しかしながら、かかるカブラを用いたカラー感光材料は、かぶりが若干高く、更に現像処理条件の変化による写真性能の変動が大きいといった欠点があった。

(本発明の目的)

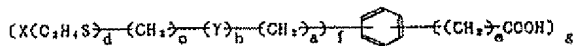
本発明の目的は処理安定性にすぐれ、かつかぶ

りの少ないすぐれたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

(発明の構成)

本発明者等は鋭意検討の結果、支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層には2位にウレイド基を有するフェノール系シアンカブラが含有されており、また該シアンカブラを含有するハロゲン化銀乳剤層に下記一般式(S)で示される化合物又はその塩が含有されているハロゲン化銀カラー写真感光材料により上記目的が達成されることを見出した。

一般式(S)



式中、Yは酸素原子又は硫黄原子を、Xは-NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、又は-S(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z-OH(ZはCH<sub>2</sub>又はCO)を、a、b、zは各々0又は1の整数を、oは0~3の整数を、d、eは各々0~2の整数を、fは2~6の整数を、mは1~6の整数を表し、か

つ、分子中に3以上の硫黄原子を有する。

また、一般式(S)で示される化合物の塩としては、例えばアルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

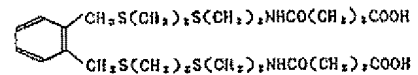
これらの中でも好ましいのは、Xが-S(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z-OH(Z及びmは一般式(S)と同義)、fが2であって、分子中に4以上の硫黄原子を有するものである。

また、硫黄原子を含む置換基の置換位置としては、オルト位又はメタ位が好ましい。

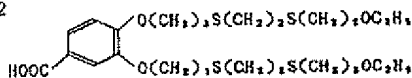
これらの化合物の添加量としては、好ましくはハロゲン化銀1モル当り0.001~10gであり、より好ましくは0.01~1gである。

次に一般式(S)で示される化合物の代表例を示す。

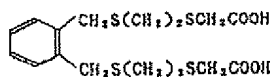
S-1



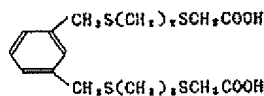
S-2



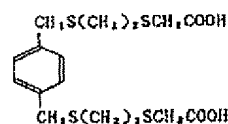
S-3



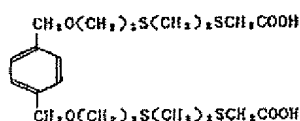
S-4



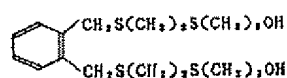
S-5



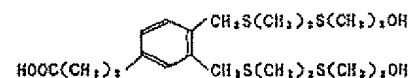
S-6



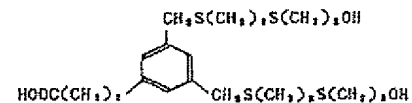
S-7



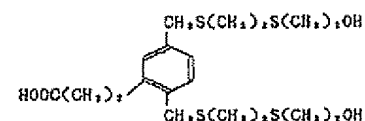
S-8



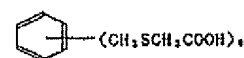
S-9



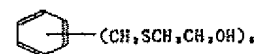
S-10



S-11



S-12



これらの化合物は種々の方法で合成することができる。例えばハロゲン化メチル置換ベンゼン誘導体とメルカプトアルコール類を反応させる方法、この反応生成物であるヒドロキシアルキルチオメ

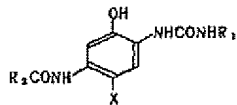
テル置換ベンゼンのヒドロキシ基をハロゲン化した後、メルカプト置換カルボン酸を反応させる方法、ヒドロキシベンゼン類とヒドロキシ基又はカルボキシル基を有するハロゲン化チオエーテル類を反応させる方法などが用いられる。

更に具体的には米国特許4,713,322号等に記載されている。

一般式〔5〕で表される化合物の添加時期としては、特に制限はなく、ハロゲン化銀結晶形成前、形成中、物理熱成中、化学熱成中、化学熱成後塗布までの間等が挙げられる。

2位にウレイド基を有するフェノール系シアンカブラとしては一般式〔1〕で表されるものが好ましい。

一般式〔1〕

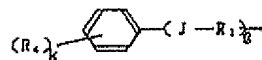


式中、Xは水素原子又は芳香族第1級アミン発色現象主薬とのカップリングにより離脱しうる基

ルスルホニル、アリールスルホニル、アルコキシルスルホニル、アリールオキシスルホニル、カルバモイル、スルファモイル、アシロキシ、カルボニルアミド、スルホンアミド等が挙げられ、該置換基の数は1~5が好ましく、2以上のとき、各置換基は同じでも異なってもよい。

R<sub>1</sub>への置換基として好ましいのはアルキルスルホニル、シアノ、ハロゲンであり、R<sub>2</sub>として好ましいのは一般式〔II〕で示されるものである。

一般式〔II〕



式中、Jは酸素原子または硫黄原子を、kは0から4の整数、qは0または1を示し、kが2以上の場合、2つ以上存在するR<sub>1</sub>は同一でも異なってもよく、R<sub>1</sub>は、アルキレン基を、R<sub>2</sub>は置換基を表す。

R<sub>1</sub>で表される置換基としては、例えば、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、

を、R<sub>1</sub>はアリール基又はヘテロ環基を、R<sub>2</sub>は脂肪族基又はアリール基を表し、R<sub>1</sub>は又はR<sub>2</sub>で表される各基は置換基を有するものを含み、R<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>により、2量体以上の多量体を形成するものを含み、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は単独で、又は共同して一般式〔I〕で表されるカブラ及び、該カブラから形成される色素に耐光性を付与するに必要な形状又は大きさを有する。

R<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>で表されるアリール基としてはフェニル基及びナフチル基が挙げられる。

R<sub>2</sub>で表される脂肪族基としては例えばアルキル基、アルケニル基が挙げられ、R<sub>1</sub>で表されるヘテロ環基としては例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、オキサゾリル基、テトラゾリル基、ベンゾチアゾリル基、テトラヒドロフラニル基などが挙げられる。

R<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>で表される基の置換基としては、例えばニトロ、シアノ、ハロゲン、アルキル、アリール、アミノ、ヒドロキシ、アシロ、アルコキシルカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキ

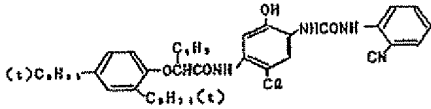
ヒドロキシ、アシロキシ、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルチオ、アシロ、アシロアミノ、スルホンアミド、カルバモイル、スルファモイル等が挙げられる。

Xで表される離脱基としては、例えばハロゲン、酸素原子または硫黄原子が直接カップリング位に結合しているアリールオキシ基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルメトキシ基、アシロキシ基、スルホンアミド基、コハク酸イミド基等が挙げられ、更には具体的な例としては、米国特許3,741,563号、特開昭47-37425号、特公昭48-36894号、特開昭50-10135号、同50-117422号、同50-130441号、同51-108841号、同50-120334号、同52-18316号、同53-105228号等に記載されているものが挙げられ、特にハロゲン、酸素原子により結合するものが好ましい。

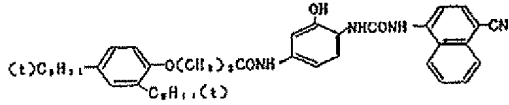
次に2位にウレイド基を有するフェノール系カブラの具体例を示す。

(例示化合物)

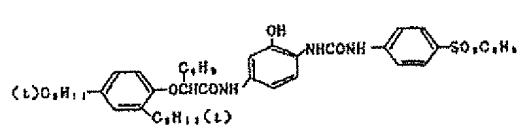
I - 1



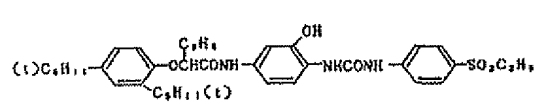
I - 2



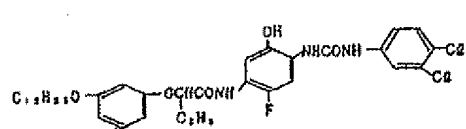
I - 3



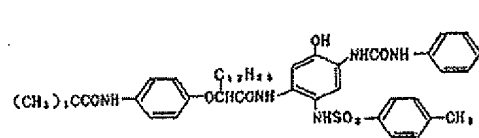
I - 4



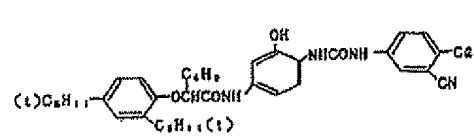
I - 9



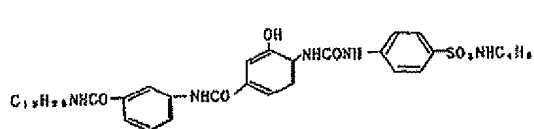
I - 10



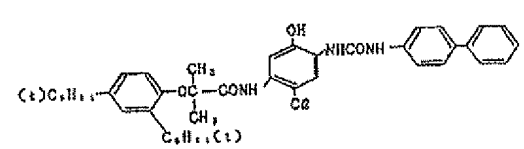
I - 11



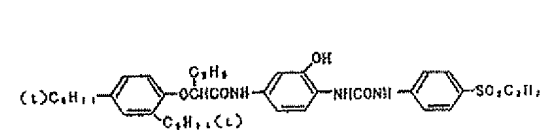
I - 12



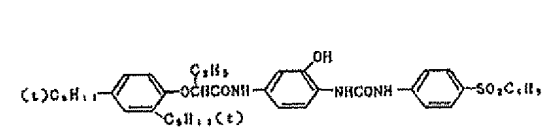
I - 5



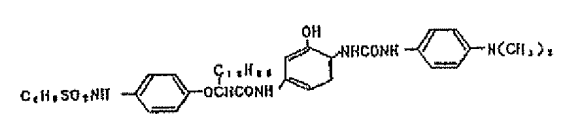
I - 6



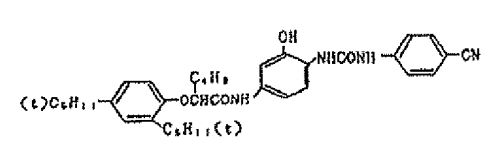
I - 7



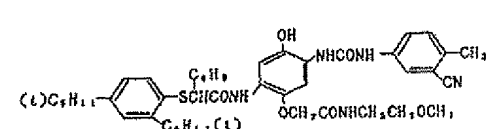
I - 8



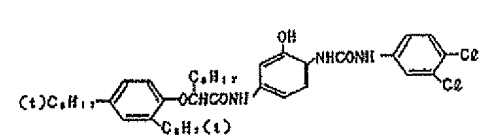
I - 13



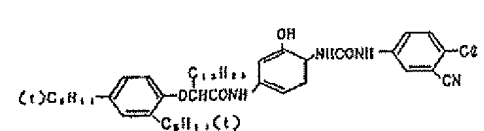
I - 14



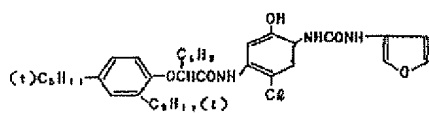
I - 15



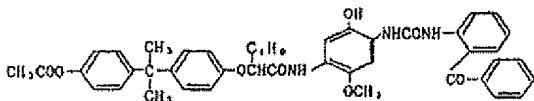
I - 16



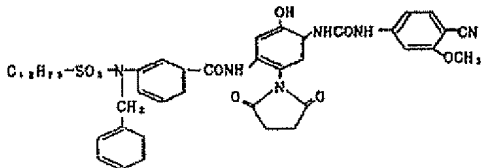
I-17



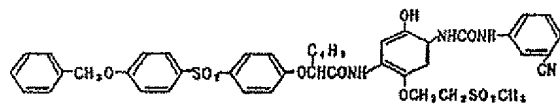
I-18



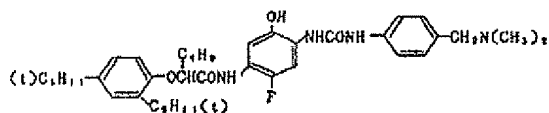
I-19



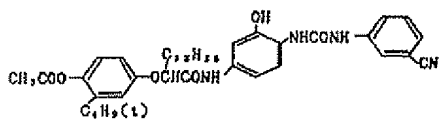
I-24



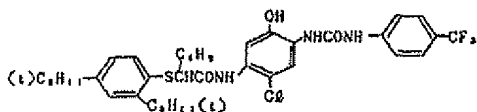
I-25



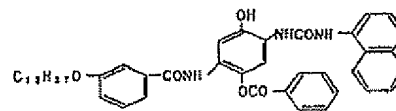
I-26



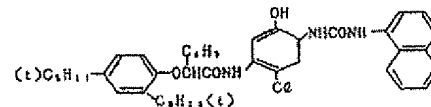
I-27



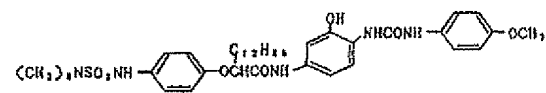
I-20



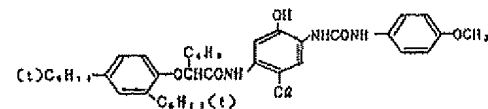
I-21



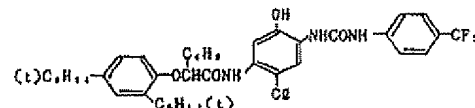
I-22



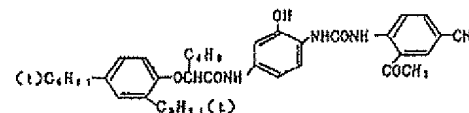
I-23



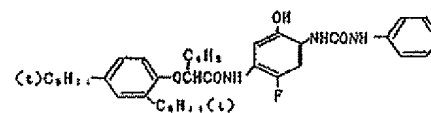
I-28



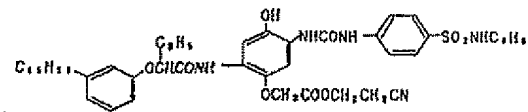
I-29



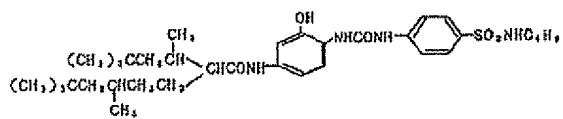
I-30



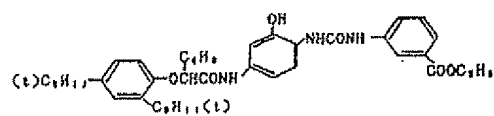
I-31



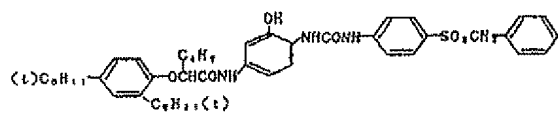
I - 32



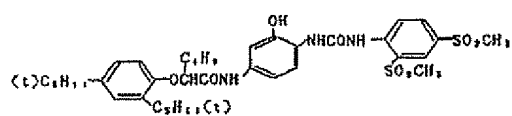
I - 33



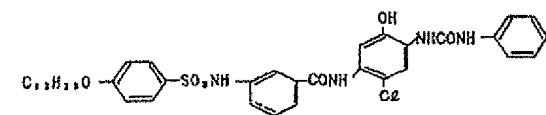
I - 34



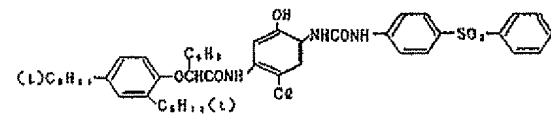
I - 35



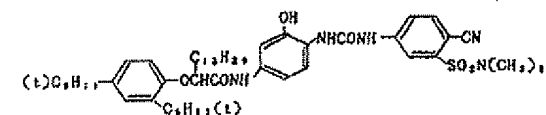
I - 40



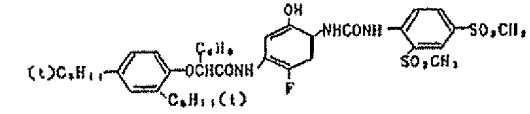
I - 41



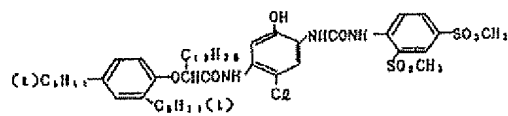
I - 42



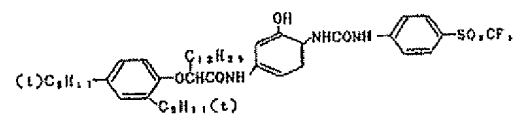
I - 43



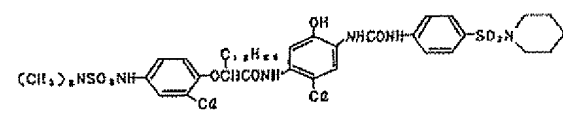
I - 36



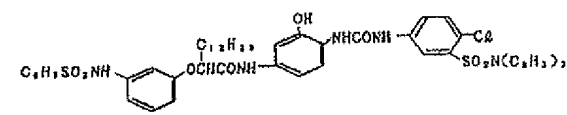
I - 37



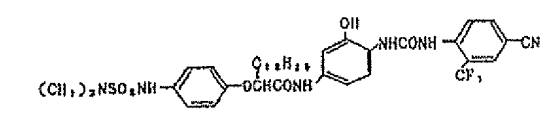
I - 38



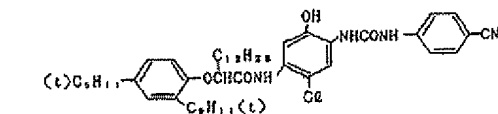
I - 39



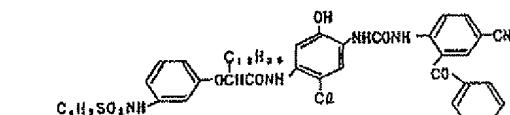
I - 44



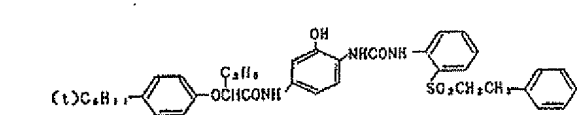
I - 45



I - 46

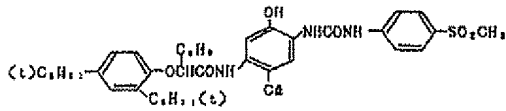


I - 47

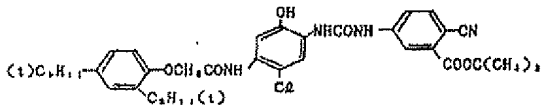




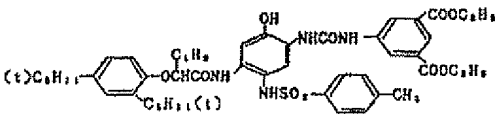
I-48



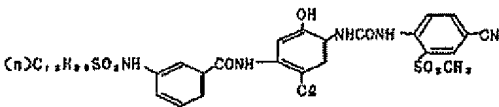
I-49



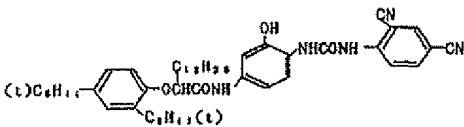
I-50



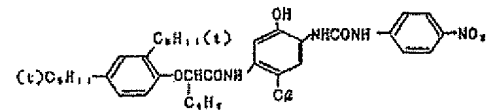
I-51



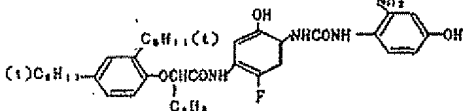
I-56



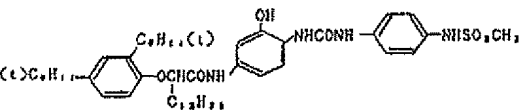
I-57



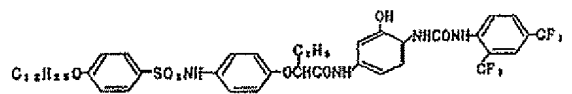
I-58



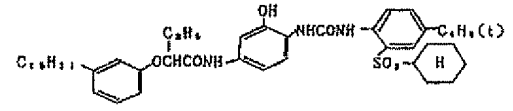
I-59



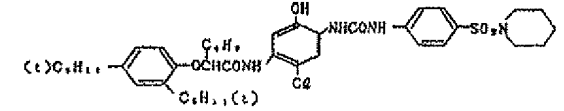
I-52



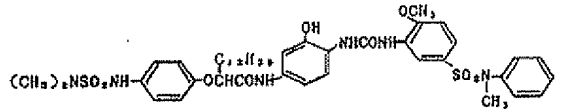
I-53



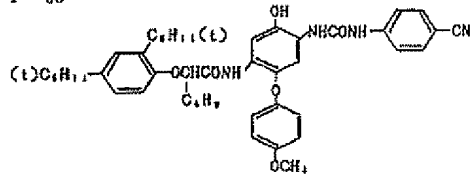
I-54



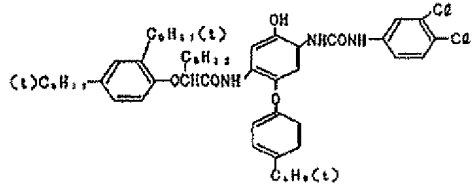
I-55



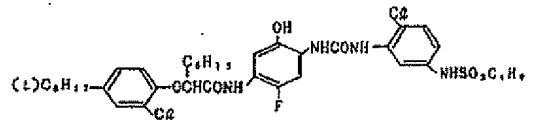
I-60



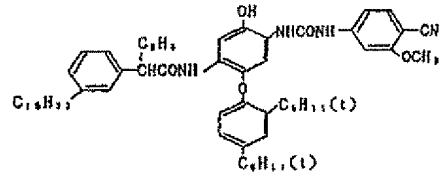
I-61



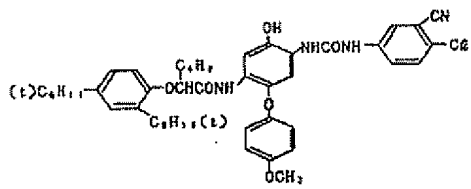
I-62



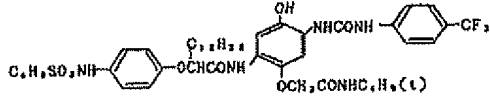
I-63



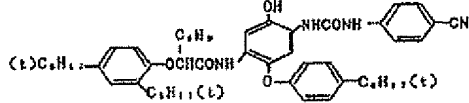
I - 64



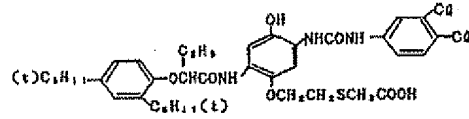
I - 65



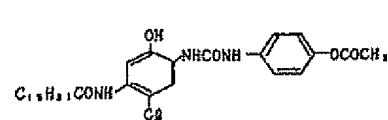
I - 66



I - 67



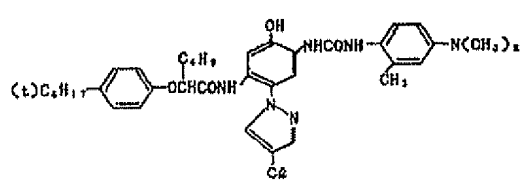
I - 72



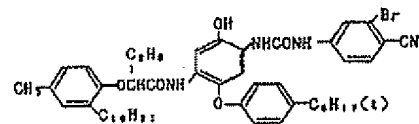
I - 73



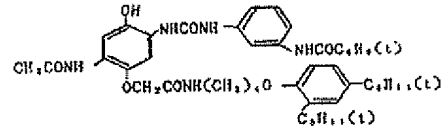
I - 74



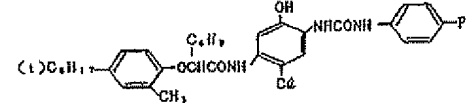
I - 75



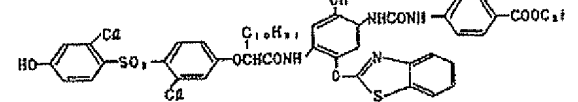
I - 68



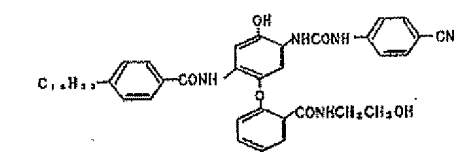
I - 69



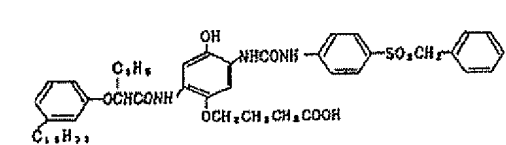
I - 70



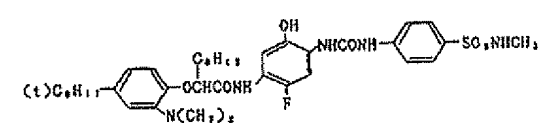
I - 71



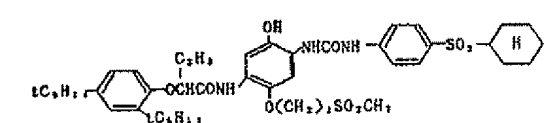
I - 76



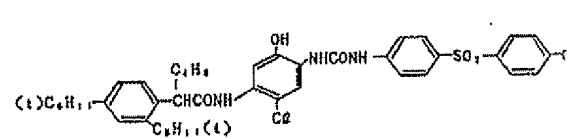
I - 77



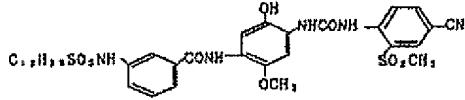
I - 78



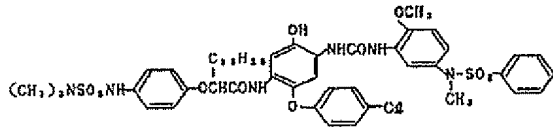
I - 79



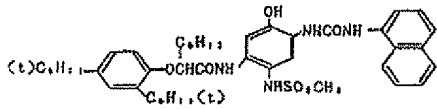
I - 80



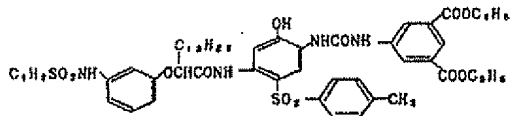
I - 81



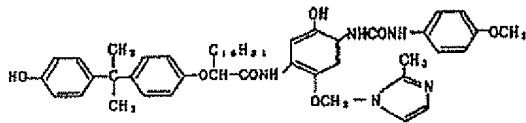
I - 82



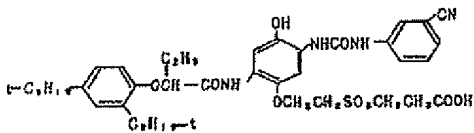
I - 83



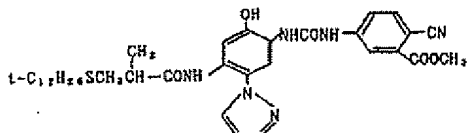
I - 88



I - 89



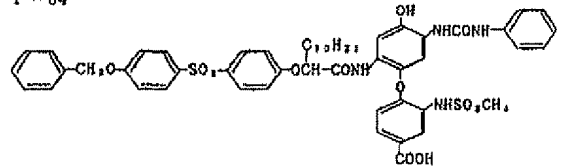
I - 90



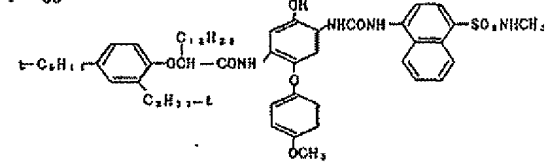
I - 91



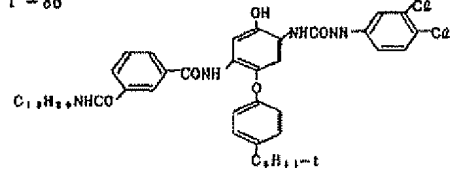
I - 84



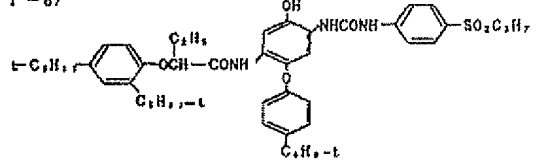
I - 85



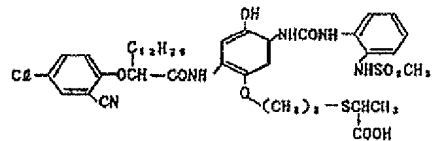
I - 86



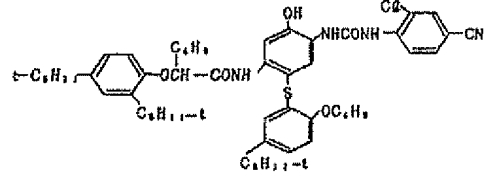
I - 87



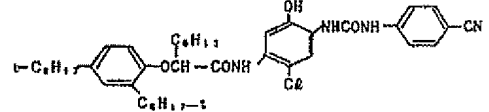
I - 92



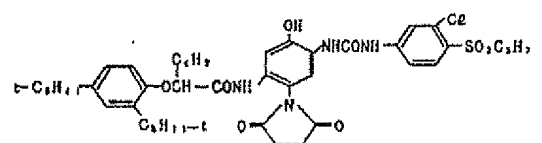
I - 93



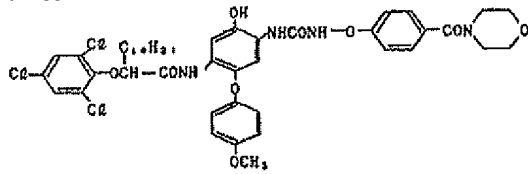
I - 94



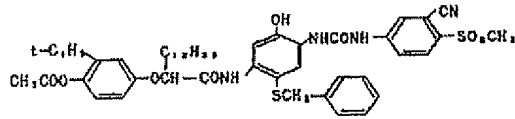
I - 95



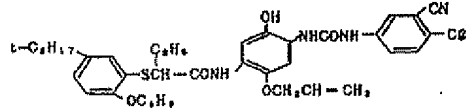
I-96



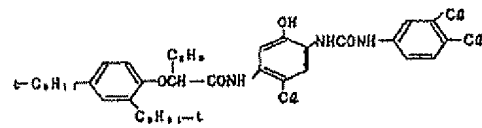
I-97



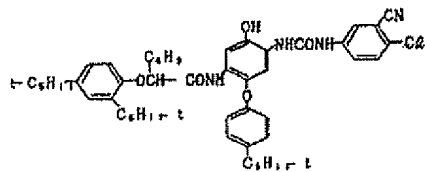
I-98



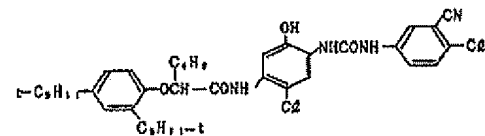
I-99



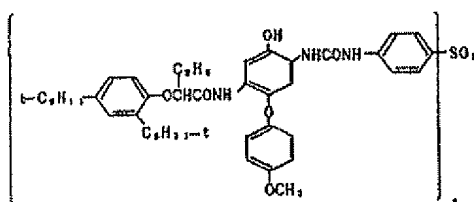
I-103



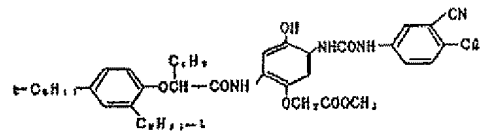
I-104



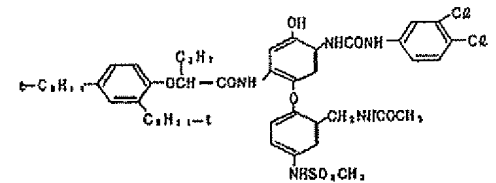
I-105



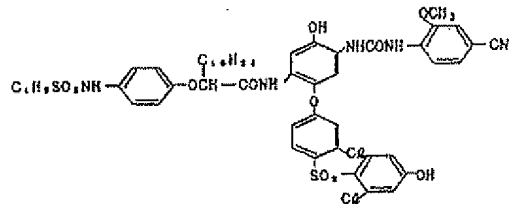
I-100



I-101



I-102



本発明において前記本発明のシアンカブラをハロゲン化銀乳剤中に含有せしめるためには、従来公知の方法、例えば公知のジブチルフラレート、トリクレジルホスフェート、ジノニルフェノール等の如き高沸点溶媒と酢酸ブチル、プロピオン酸等の如き低沸点溶媒との混合液に本発明のシアンカブラをそれぞれ単独で、あるいは併用して溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次いで高速度回転ミキサーまたはコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に直接添加するか、または上記乳化分散液をセットした後、細断し、水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

本発明のシアンカブラの添加量は通常ハロゲン化銀1モル当り $1.0 \times 10^{-3}$ モル～1.0モル、好ましくは $5 \times 10^{-3}$ モル～ $8 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。

本発明のシアンカブラは単独で使用しても2倍以上を併用してもかまわない。更に本発明のシアンカブラ以外のシアンカブラを併用してもかまわない。

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて所望の波長域に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、かぶり防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

カラー写真用感光材料の乳剤層には、カブラが用いられる。

更に色補正の効果を有しているカラーカブラ、鍍合カブラ及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、かぶり防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

感光材料には、フィルタ層、ハレーション防止

の系加重は特に記載のない限り1 $\mu\text{m}^2$ 当り $\frac{(D)}{V}$ の $\frac{(D)}{V}$ を示す。また、ハロゲン化銀は銀に換算して示した。

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー写真要素試料Iを作製した。試料I(比較)

第1層: ハレーション防止層 (HC-1)

黒色コロイド銀を含むゼラチン層。

乾燥膜厚 3 $\mu\text{m}$

第2層: 中間層 (I.L.)

2,5-ジ-*t*-オクチルヒドロキノンの

乳化分散物を含むゼラチン層。

乾燥膜厚 1.0 $\mu\text{m}$

第3層: 低感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層(RL-1)

平均粒径( $\bar{r}$ )0.30 $\mu\text{m}$ 、AgI 3モル%

を含むAgBrIからなる

単分散乳剤(乳剤I;分布の広さ12%)

…銀塗布量1.8g/ $\text{m}^2$

増感色素I…

銀1モルに対して $6 \times 10^{-4}$ モル

層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び/又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしくは漂白される染料が含有させられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスカベンジャ、蛍光増白剤、マット剤、清剤、画像安定剤、界面活性剤、色かぶり防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

〔実施例〕

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

実施例I

実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中

増感色素II…

銀1モルに対して $1.0 \times 10^{-4}$ モル

シアンカブラ(C-1)…

銀1モルに対して0.06モル

カラーシアンカブラ(CC-1)…

銀1モルに対して0.003モル

DIR化合物(D-1)…

銀1モルに対して0.0015モル

DIR化合物(D-2)…

銀1モルに対して0.002モル

乾燥膜厚 3.5 $\mu\text{m}$

第4層: 高感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層(RH-1)

平均粒径( $\bar{r}$ )0.5 $\mu\text{m}$ 、AgI 3.0モル%を含むAgBrIからなる

単分散乳剤(乳剤II;分布の広さ12%)

…銀塗布量1.3g/ $\text{m}^2$

増感色素I…

銀1モルに対して $3 \times 10^{-4}$ モル

増感色素II…

銀1モルに対して $1.0 \times 10^{-4}$ モル

- シアンカブラ(C-1)…  
銀1モルに対して0.02モル
- カラー、ドシアンカブラ(CC-1)…  
銀1モルに対して0.0015モル
- D I R 化合物(D-2)…  
銀1モルに対して0.001モル
- 乾燥膜厚 2.5 $\mu$ m
- 第5層：中間層(I-L) …  
第2層と同じ、ゼラチン層。  
乾燥膜厚 1.0 $\mu$ m
- 第6層：低感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層(GL-1) …  
乳剤I…塗布量1.5g/m<sup>2</sup>  
増感色素III…  
銀1モルに対して $2.5 \times 10^{-4}$ モル  
増感色素IV…  
銀1モルに対して $1.2 \times 10^{-4}$ モル  
マゼンタカブラ(M-1)…  
銀1モルに対して0.050モル  
カラー、ドマゼンタカブラ(CM-1)…  
銀1モルに対して0.009モル
- ハイドロキノンの乳化分散物とを含むゼラチン層。  
乾燥膜厚 1.2 $\mu$ m
- 第9層：低感度青感性ハロゲン化銀乳剤層(BL-1) …  
平均粒径0.48 $\mu$ m, AgI 3.0モル%を含むAgBr)からなる  
単分散乳剤(乳剤III:分布の広さ 12%)  
…銀塗布量0.9g/m<sup>2</sup>  
増感色素V…  
銀1モルに対して $1.3 \times 10^{-4}$ モル  
イエロカブラ(Y-1)…  
銀1モルに対して0.29モル  
乾燥膜厚 3.5 $\mu$ m
- 第10層：高感度青感性乳剤層(BH-1) …  
平均粒径0.8 $\mu$ m, AgI 3.0モル%を含むAgBr)からなる  
単分散乳剤(乳剤IV:分布の広さ 12%)  
…銀塗布量0.5g/m<sup>2</sup>  
増感色素V…  
銀1モルに対して $1.0 \times 10^{-4}$ モル
- D I R 化合物(D-1)…  
銀1モルに対して0.0010モル
- D I R 化合物(D-3)…  
銀1モルに対して0.0030モル
- 乾燥膜厚 3.5 $\mu$ m
- 第7層：高感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層(GH-1) …  
乳剤II…塗布量1.4g/m<sup>2</sup>  
増感色素III…  
銀1モルに対して $1.5 \times 10^{-4}$ モル  
増感色素IV…  
銀1モルに対して $1.0 \times 10^{-4}$ モル  
マゼンタカブラ(M-1)…  
銀1モルに対して0.020モル  
カラー、ドマゼンタカブラ(CM-1)…  
銀1モルに対して0.002モル  
D I R 化合物(D-3)…  
銀1モルに対して0.0010モル  
乾燥膜厚 2.5 $\mu$ m
- 第8層：イエロフィルタ層(YC-1) …  
黄色コロイド銀と2,5-ジ・i・オクテル  
イエロカブラ(Y-1)…  
銀1モルに対して0.08モル  
D I R 化合物(D-2) …  
銀1モルに対して0.0015モル  
乾燥膜厚 2.5 $\mu$ m
- 第11層：第1保護層(Pro-1) …  
沃臭化銀(AgI 2モル%平均粒径0.07 $\mu$ m)  
…銀塗布量0.5g/m<sup>2</sup>  
紫外線吸収剤 UV-1, UV-2を含むゼラチン層  
乾燥膜厚 2.0 $\mu$ m
- 第12層：第2保護層(Pro-2) …  
ポリメチルメタクリレート粒子(直径1.5 $\mu$ m)及びホルマリンスカベンジャ  
(HS-1)を含むゼラチン層  
乾燥膜厚 1.5 $\mu$ m
- 尚各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤(H-1)や界面活性剤を添加した。  
試料Iの各層に含まれる化合物は下記の通りである。

増感色素 I : アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-9-エチル-

3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)チアカルボシアニンヒドロキッド

増感色素 II : アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-ス

ルホプロピル)-4,5,4',5'-ジベンゾチアカルボシアニンヒドロキッド

増感色素 III : アンヒドロ-5,5'-ジアニル-9-エチル-

3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンヒドロキッド

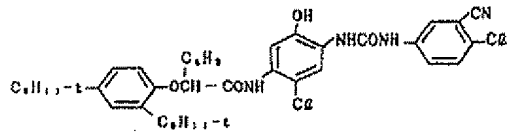
増感色素 IV : アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-ス

ルホプロピル)-5,6,5',6'-ジベンゾオキサカルボシアニンヒドロキッド

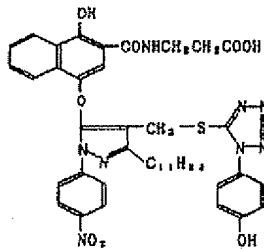
増感色素 V : アンヒドロ-3,3'-ジ-(3-スルホプロ

ピル)-4,5-ベンゾ-5'-メトキシチアシアニン

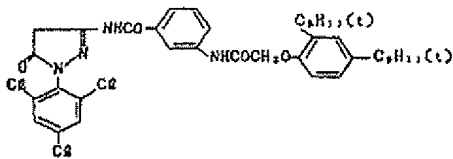
C-1 : 例示化合物 1-104



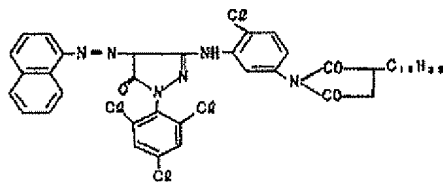
D-3



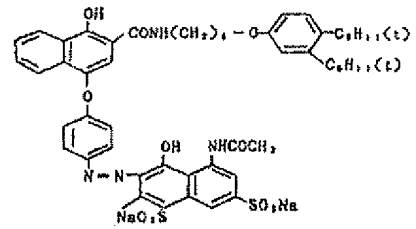
M-1



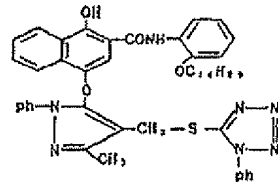
CM-1



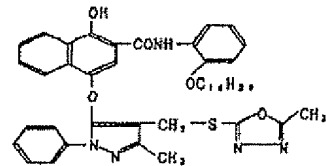
CC-1



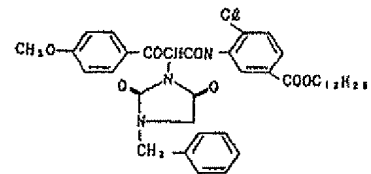
D-1



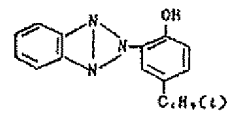
D-2



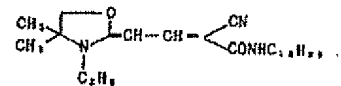
Y-1



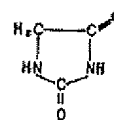
UV-1



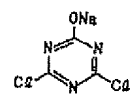
UV-2



HS-1



H-1



次に、試料1に於いて、第3層及び第4層のシアンカブラ(C-1)を表-1に示すごとくおきかえ、また第3、4、6、7、9及び10層のハロゲン化銀乳剤層の乳剤形成時に一般式(S)で表される化合物を表-1に示すごとく添加し、試料NO.2~No.83を作成した。

このようにして得られた各試料を通常の方法でウェッジ露光した後、下記により現像処理を行った。

現像は下記発色現像液組成の現像液を用い38°Cで3分15秒を中心に±30秒現像時間を変化させて発色現像を行ない、下記の組成の漂白液、定着液、安定化液を用いてそれぞれ下記の間隔で漂白処理、定着処理、安定化処理を行なうと共に水洗処理を行った。

発色現像液組成：

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-アニリン硫酸塩	4.75g
無水面硫酸ソーダ	4.25g

ホルマリン37%水溶液 5.0ml  
 コニダックス(小園六等真工業(株)製) 7.5ml

水を加えて1ℓとする。

現像処理工程(38°C)	処理時間
発色現像	3分15秒±30秒
漂 白	6分30秒
水 洗	3分15秒
定 着	6分30秒
水 洗	3分15秒
安 定 浴	1分30秒

上記のように処理したNo.1~No.83の赤感性感層のかぶり、相対感度、2分45秒で現像処理した場合と3分45秒で現像処理した場合のかぶりの差(Δかぶり)の測定結果を表-1に示す。

なお、表-1において①かぶりおよび②相対感度は標準現像処理(現像時間3分15秒)の結果であり、③は現像時間変化の2分45秒と3分45秒の発色現像時間のちがいによるかぶりの変化である。

以下余白

ヒドロキシルアミン1/2硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロトリ酢酸3ナトリウム塩(1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g

水を加えて1ℓとし、pH10.0に調整する。

漂白液組成：

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミンテトラ酢酸2アンモニウム塩	10g
臭化アンモニウム	150.0g
水酢酸	10.0g

水を加えて1ℓとし、pH6.0に調整する。

定着液組成：

チオ硫酸アンモニウム50%水溶液	162ml
無水面硫酸ナトリウム	12.4ml

水を加えて1ℓとし、pH6.5に調整する。

安定化液組成：

表-1

試料No.	シアンカブラ	添加化合物 化合物名、量(mg/AgX1%)	① かぶり	② 相対感度	③ Δかぶり	備 考
1	I-104	なし	0.10	100	0.14	比較
2	"	S-7 150	0.08	99	0.09	本発明
3	"	S-3 "	0.08	98	0.08	"
4	"	S-4 "	0.07	98	0.08	"
5	"	S-5 "	0.08	99	0.09	"
6	"	S-12 "	0.08	98	0.08	"
7	"	S-11 "	0.08	98	0.09	"
8	"	S-1 "	0.07	97	0.08	"
9	"	S-8 "	0.07	98	0.08	"
10	"	S-2 "	0.07	98	0.09	"
11	"	S-8 "	0.07	97	0.08	"
12	"	S-9 "	0.08	99	0.07	"
13	"	S-10 "	0.08	98	0.07	"
14	"	S-7 250	0.07	98	0.07	"
15	"	S-3 "	0.07	97	0.07	"
16	"	S-4 "	0.06	97	0.07	"
17	"	S-5 "	0.07	97	0.06	"
18	"	S-12 "	0.07	97	0.07	"
19	"	S-11 "	0.07	97	0.08	"
20	"	S-1 "	0.07	98	0.08	"
21	"	S-6 "	0.06	98	0.08	"
22	"	S-2 "	0.08	97	0.06	"
23	I-100	なし	0.12	128	0.18	比較
24	"	S-7 150	0.09	124	0.09	本発明
25	"	S-3 "	0.09	125	0.10	"



試料 No.	シアン カブラ	添加化合物 化合物名、量 (mg/AgX <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> )	① かぶり	② 相対感度	③ Δかぶり	備考
26	1-100	S-4 150	0.09	123	0.09	本発明
27	"	S-5 "	0.08	124	0.08	"
28	"	S-12 "	0.09	124	0.08	"
29	"	S-11 "	0.09	125	0.09	"
30	"	S-1 "	0.08	124	0.08	"
31	"	S-6 "	0.08	122	0.09	"
32	"	S-2 "	0.08	121	0.08	"
33	"	S-8 "	0.10	123	0.08	"
34	"	S-9 "	0.10	122	0.07	"
35	"	S-10 "	0.08	124	0.07	"
36	"	S-7 250	0.07	124	0.07	"
37	"	S-3 "	0.07	122	0.08	"
38	"	S-4 "	0.08	121	0.07	"
39	"	S-5 "	0.08	120	0.06	"
40	"	S-12 "	0.08	120	0.08	"
41	"	S-11 "	0.07	122	0.07	"
42	"	S-1 "	0.06	122	0.06	"
43	"	S-6 "	0.07	120	0.07	"
44	"	S-2 "	0.08	120	0.07	"
45	1-31	S-7 150	0.09	119	0.08	"
46	1-48	" "	0.08	108	0.08	"
47	1-51	" "	0.09	120	0.09	"
48	1-60	" "	0.08	111	0.08	"
49	1-61	" "	0.07	113	0.09	"
50	1-64	" "	0.07	119	0.08	"
51	1-65	" "	0.07	114	0.07	"

試料 No.	シアン カブラ	添加化合物 化合物名、量 (mg/AgX <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> )	① かぶり	② 相対感度	③ Δかぶり	備考
52	1-71	S-7 150	0.07	119	0.09	本発明
53	1-75	" "	0.09	118	0.10	"
54	1-101	" "	0.08	117	0.09	"
55	1-103	" "	0.08	116	0.08	"
56	1-31	S-3 "	0.09	114	0.08	"
57	1-48	" "	0.07	112	0.08	"
58	1-51	" "	0.08	120	0.10	"
59	1-60	" "	0.08	121	0.10	"
60	1-61	" "	0.07	111	0.08	"
61	1-64	" "	0.08	112	0.09	"
62	1-65	" "	0.10	113	0.09	"
63	1-71	" "	0.08	110	0.08	"
64	1-75	" "	0.08	120	0.08	"
65	1-101	" "	0.09	110	0.09	"
66	1-103	" "	0.09	121	0.09	"
67	1-31	S-4 250	0.10	119	0.08	"
68	1-48	" "	0.08	118	0.09	"
69	1-51	" "	0.09	121	0.08	"
70	1-60	" "	0.09	122	0.08	"
71	1-61	" "	0.08	110	0.09	"
72	1-64	" "	0.08	111	0.08	"
73	1-66	" "	0.07	114	0.09	"
74	1-71	" "	0.09	113	0.09	"
75	1-75	" "	0.09	112	0.10	"
76	1-101	" "	0.08	119	0.08	"
77	1-103	" "	0.09	118	0.08	"

試料 No.	シアン カブラ	添加化合物 化合物名、量 (mg/AgX <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> )	① かぶり	② 相対感度	③ Δかぶり	備考
78	1-48	S-5 250	0.09	114	0.09	本発明
79	1-60	" "	0.08	115	0.08	"
80	1-66	" "	0.07	116	0.08	"
81	1-48	S-12 "	0.07	115	0.09	"
82	1-60	" "	0.08	118	0.10	"
83	1-66	" "	0.07	116	0.09	"

表-1からも明らかなように、本発明の試料は、感度を実質的に下げることなくかぶりを更に低下し、かつ現像処理条件の変動による性能が著しく改良されている。

又、試料2及び14のシアンカブラ1-104の代りにシアンカブラ1-3を用いた場合でもかぶり及び、現像処理条件の変動による性能を改良することができた。

出願人 コニカ株式会社

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報(A) 平1-200254

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)8月11日  
 G 03 C 7/34 7915-2H  
 1/06 Z-7102-2H 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全15頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料  
 ⑯ 特 願 昭63-25321  
 ⑰ 出 願 昭63(1988)2月4日  
 ⑱ 発 明 者 平 林 茂 人 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目28番2号

明 細 書

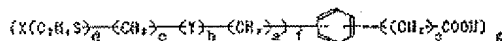
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層には2位にウレイド基を有するフェノール系シアンカブラが含有されており、また該シアンカブラを含有するハロゲン化銀乳剤層に下記一般式〔S〕で示される化合物又はその塩が含有されていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔S〕



(式中、Yは酸素原子又は硫黄原子を、Xは-NR<sub>2</sub>CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOR、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>又は-S(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-2-OH(2はCH<sub>2</sub>またはC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)を、a、b、sは各々0又は1の整数を、cは0～3の整数を、d、eは各々0～2の整数を、fは2～6の整数を、hは1～6の整数を

し、かつ、分子中に3以上の硫黄原子を有する。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、更に詳しくは処理安定性が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

(従来技術)

従来より、カラーネガ感光材料の赤感光乳剤層に用いるシアンカブラであって、漂白工程または露光定着工程で還元褪色を生起しないカブラとして、例えば特開昭56-65134号、同58-118643号に記載された2位にウレイド基を有するフェノール系カブラが知られている。

しかしながら、かかるカブラを用いたカラー感光材料は、かぶりが若干著しく、更に現像処理条件の変化による写真性能の変動が大きいといった欠点があった。

(本発明の目的)

本発明の目的は処理安定性にすぐれ、かつかぶ

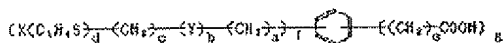
特開平1-200254 (2)

その少ないすぐれたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

(発明の構成)

本発明者等は鋭意検討の結果、支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層には2位にウレイド基を有するフェノール系アノキサプラが含有されており、また該アノキサプラを含有するハロゲン化銀乳剤層に下記一般式(5)で示される化合物又はその塩が含有されているハロゲン化銀カラー写真感光材料により上記目的が達成されることを見出した。

一般式(5)



式中、Yは酸素原子又は硫黄原子を、Xは-NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>又は-S(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Z-OH(ZはCH<sub>3</sub>又はCO)を、a、b、cは各々0又は1の整数を、eは0~3の整数を、d、fは各々0~2の整数を、fは2~6の整数を、nは1~6の整数を表し、か

つ、分子中には3以上の硫黄原子を有する。

また、一般式(5)で示される化合物の塩としては、例えばアルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

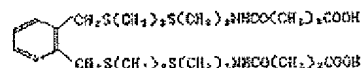
これらの中でも好ましいのは、Xが-S(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Z-OH(Z及びnは一般式(5)と同義)、fが2であつて、分子中に4以上の硫黄原子を有するものである。

また、硫黄原子を含む置換基の置換位置としては、オルト位又はメタ位が好ましい。

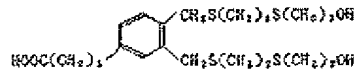
これらの化合物の添卸量としては、好ましくはハロゲン化銀1モル当たり0.001~10gであり、より好ましくは0.01~1gである。

次に一般式(5)で示される化合物の代表例を示す。

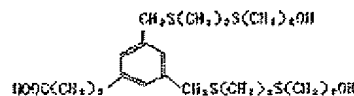
S-1



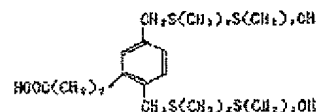
S-3



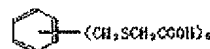
S-9



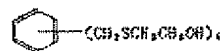
S-10



S-11



S-12



これらの化合物は種々の方法で合成することができる。例えばハロゲン化メチル置換ベンゼン誘導体とメルカプトアルコール類を反応させる方法、この反応生成物であるヒドロキシアルキルチオメ

特開平1-200254 (3)

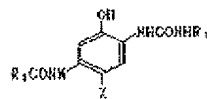
チル置換ベンゼンのヒドロキシ基をハロゲン化した後、メチワプト置換カルボン酸を反応させる方法、ヒドロキシベンゼン類とヒドロキシル基又はカルボキシル基を向するハロゲン化チオエーテル類を反応させる方法などが用いられる。

更に具体的には本特許4,713,322号等に記載されている。

一般式(5)で表される化合物の添加時期としては、特に制限はなく、ハロゲン化組織品形成前、形成中、物理熱成中、化学熱成中、化学熱成後熟成までの間等が挙げられる。

2位にウレイド基を有するフェノール系シアノ化合物としては一般式(1)で表されるものが好ましい。

一般式(1)

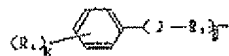


式中、Xは水素原子又は芳香族第1級アミン発色現像主薬とのカップリングにより離脱しうる基

ルスルホニル、アリールスルホニル、アルコキシスルホニル、アリールオキシスルホニル、カルバモイル、スルファモイル、アシロキシン、カルボニアミド、スルホンアミド等が挙げられ、置換基の数は1〜5が好ましく、2以上のとき、各置換基は同じでも異なってもよい。

R<sub>1</sub>への置換基として好ましいのはアルキルスルホニル、シアノ、ハロゲンであり、R<sub>2</sub>として好ましいのは一般式(2)で示されるものである。

一般式(2)



式中、Jは酸素原子または硫黄原子を、nは0から4の整数、mは0または1を示し、mが2以上の場合、2つ以上存在するR<sub>2</sub>は同一でも異なってもよく、R<sub>1</sub>は、アルキレン基を、R<sub>2</sub>は置換基を表す。

R<sub>2</sub>で表される置換基としては、例えば、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、

を、R<sub>1</sub>はアリール基又はヘテロ環基を、R<sub>2</sub>は脂肪族又はアリール基を表し、R<sub>1</sub>は又はR<sub>2</sub>で表される各基は置換基を有するものを含み、R<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>により、2基体以上の多量体を形成するものを含み、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は単独で、又は共同して一般式(1)で表される化合物及び、該化合物から形成される色素に耐熱感度を付与するに必要な形状又は大きさを有する。

R<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>で表されるアリール基としてはフェニル基及びナフチル基が挙げられる。

R<sub>2</sub>で表される脂肪族基としては例えばアルキル基、アルケニル基が挙げられ、R<sub>1</sub>で表されるヘテロ環基としては例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イソキサゾリル基などが挙げられる。

R<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>で表される基の置換基としては、例えばニトロ、シアノ、ハロゲン、アルキル、アリール、アミノ、ヒドロキシ、アシロ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキ

ヒドロキシ、アシロオキシ、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルチオ、アシロ、アシロアミノ、スルホンアミド、カルバモイル、スルファモイル等が挙げられる。

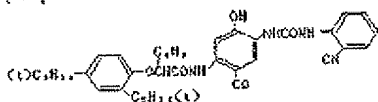
Xで表される置換基としては、例えばハロゲン、酸素原子または硫黄原子が置換カップリング位に結合しているアリールオキシ基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルノトキシ基、アシロオキシ基、スルホンアミド基、コハク酸イミド基等が挙げられ、更に具体的な例としては、本特許3,741,563号、特開昭47-37425号、特公昭43-36894号、特開昭50-10135号、同50-117422号、同50-130441号、同51-108441号、同50-120334号、同52-18315号、同53-105226号等に記載されているものが挙げられ、特にハロゲン、酸素原子により結合するものが好ましい。

次に2位にウレイド基を有するフェノール系化合物の具体例を示す。

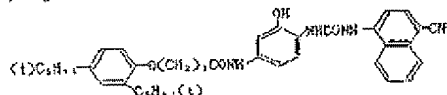
特開平1-200254(4)

(例示化合物)

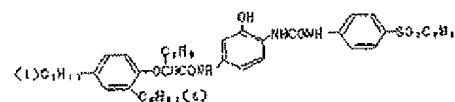
I-1



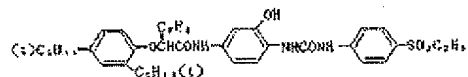
I-2



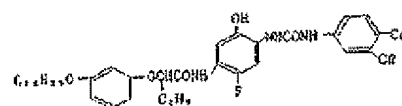
I-3



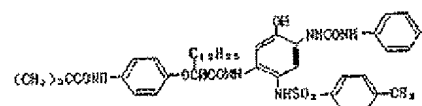
I-4



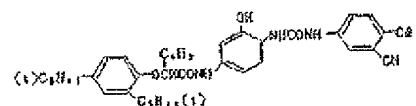
I-9



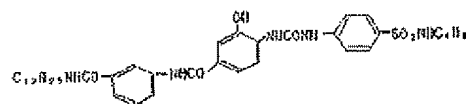
I-10



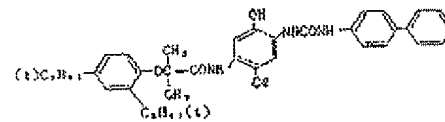
I-11



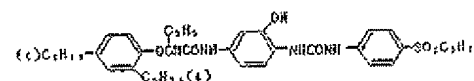
I-12



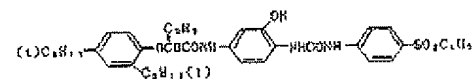
I-5



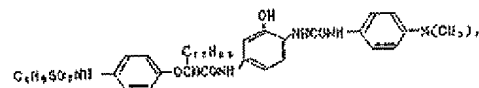
I-6



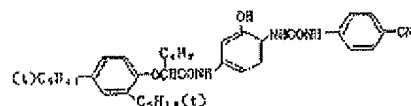
I-7



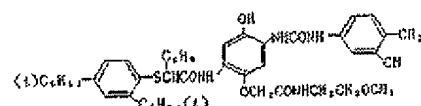
I-8



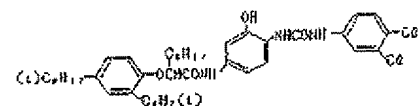
I-13



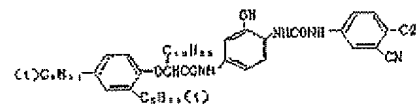
I-14



I-15

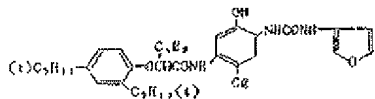


I-16

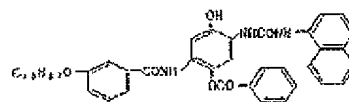


特開平1-200254 (5)

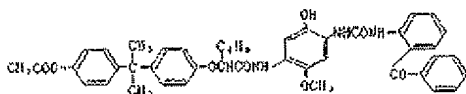
1-17



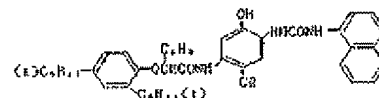
1-20



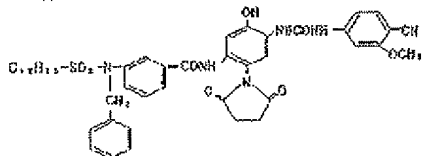
1-18



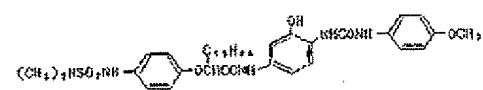
1-21



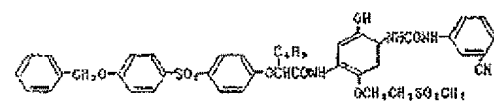
1-19



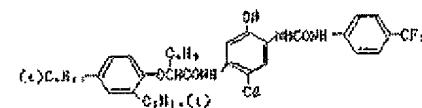
1-22



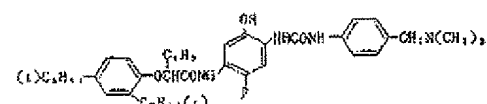
1-24



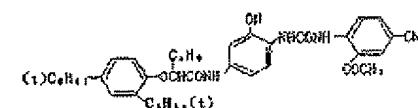
1-28



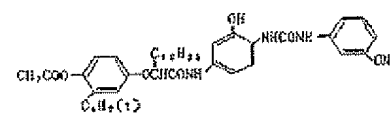
1-25



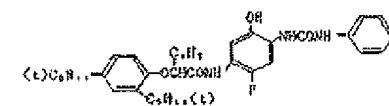
1-29



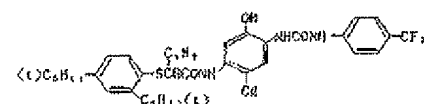
1-26



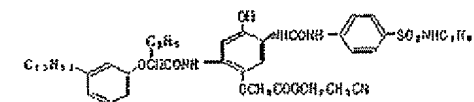
1-30



1-27

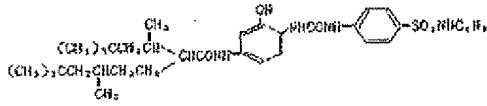


1-31

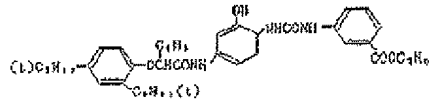


特開平1-200254 (B)

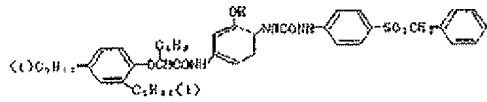
1-32



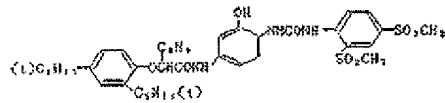
1-33



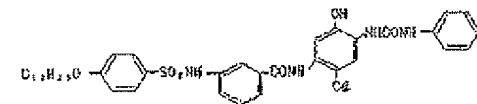
1-34



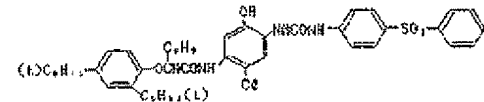
1-35



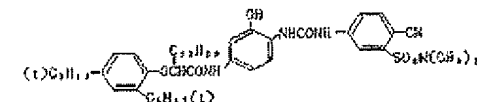
1-40



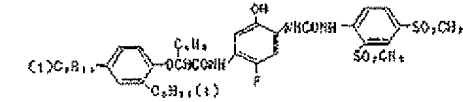
1-41



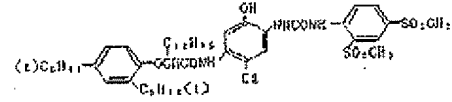
1-42



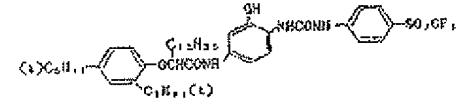
1-43



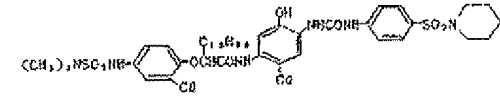
1-36



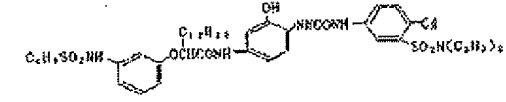
1-37



1-38



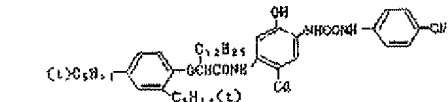
1-39



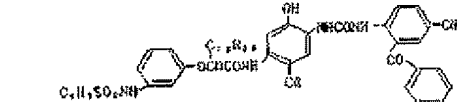
1-44



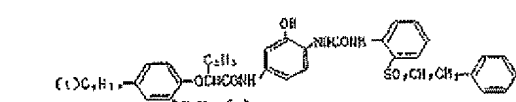
1-45



1-46

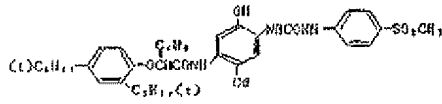


1-47

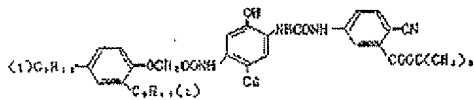


特開平1-200254 (7)

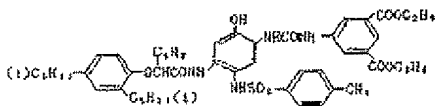
I-48



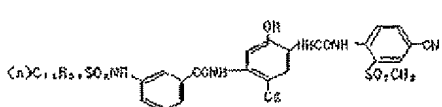
I-49



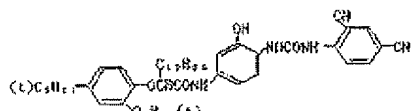
I-50



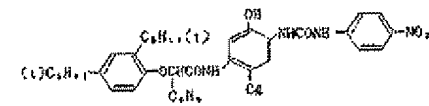
I-51



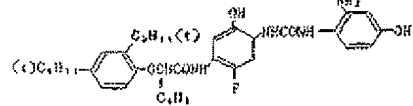
I-56



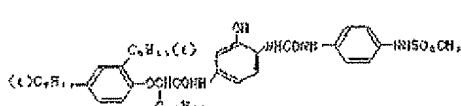
I-57



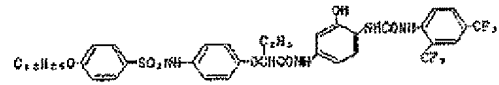
I-58



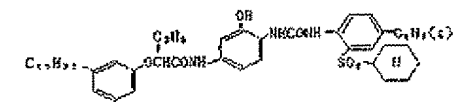
I-59



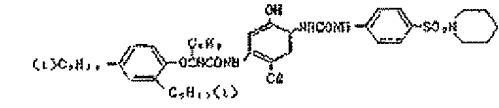
I-52



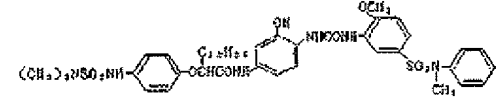
I-53



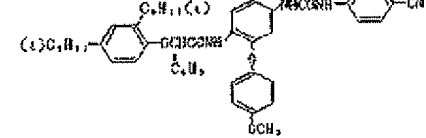
I-54



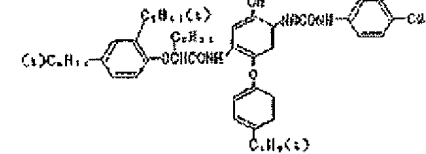
I-55



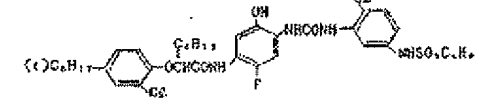
I-60



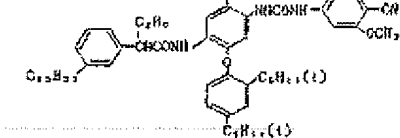
I-61



I-62



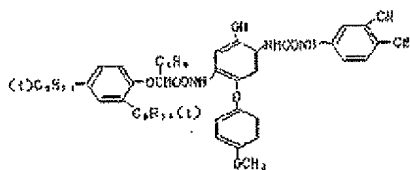
I-63



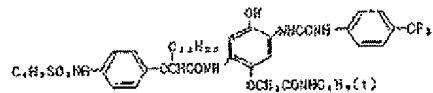


特開平1-200254 (8)

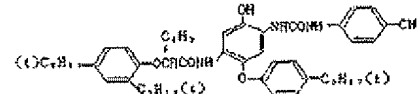
I-64



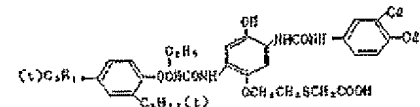
I-65



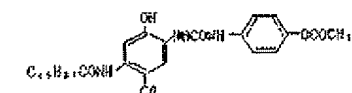
I-66



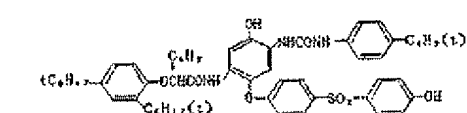
I-67



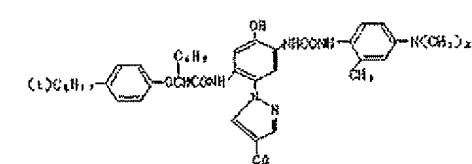
I-72



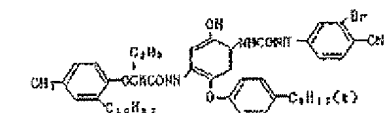
I-73



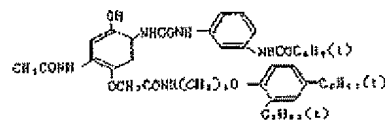
I-74



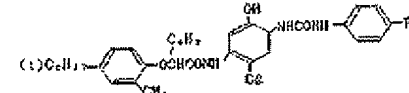
I-75



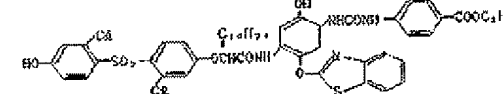
I-68



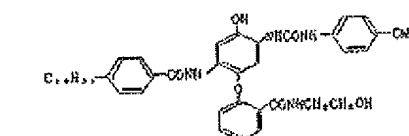
I-69



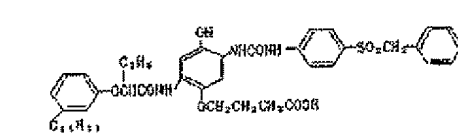
I-70



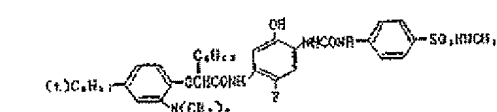
I-71



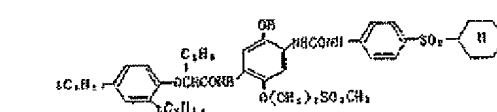
I-76



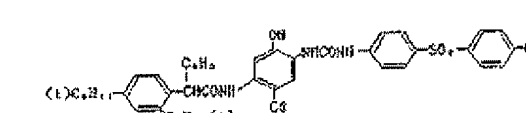
I-77



I-78

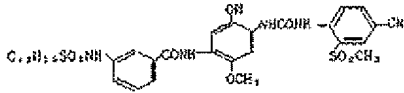


I-79

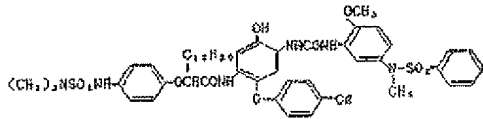


特開平1-200254 (9)

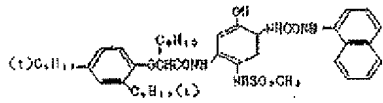
I - 80



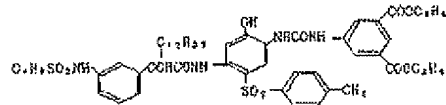
I - 81



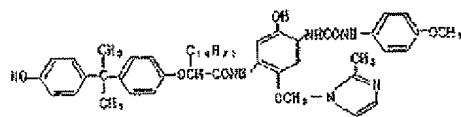
I - 82



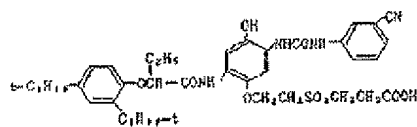
I - 83



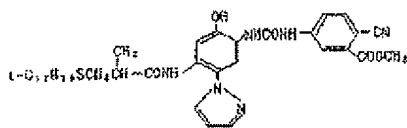
I - 88



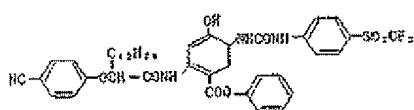
I - 89



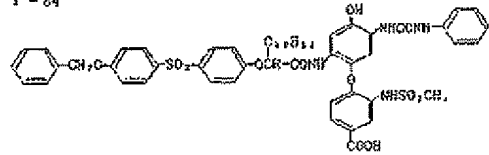
I - 90



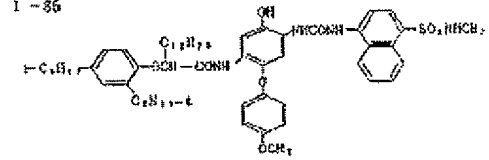
I - 91



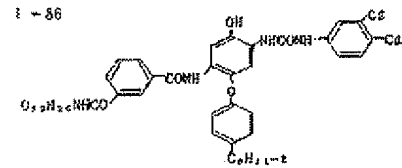
I - 84



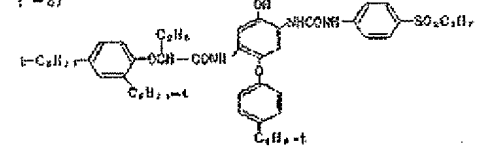
I - 85



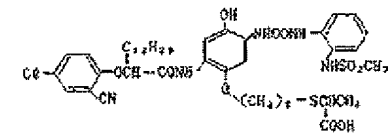
I - 86



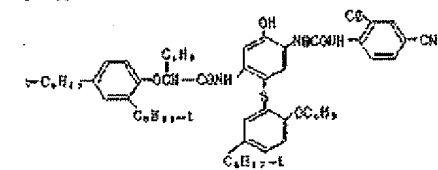
I - 87



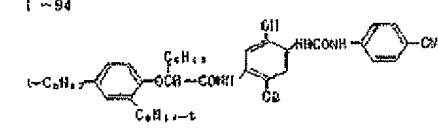
I - 92



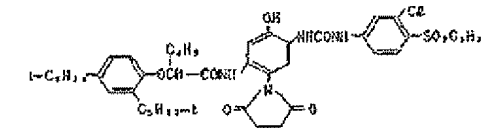
I - 93



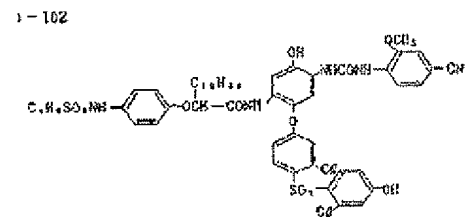
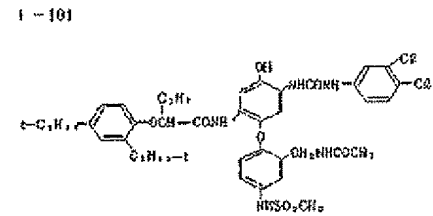
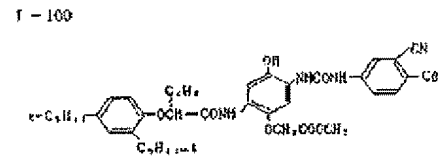
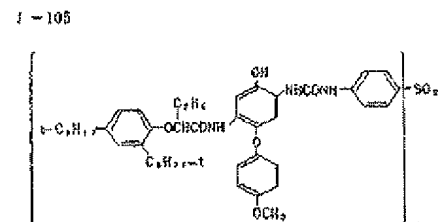
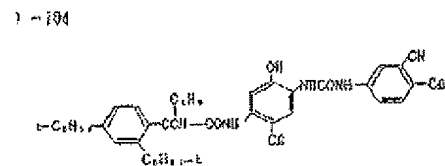
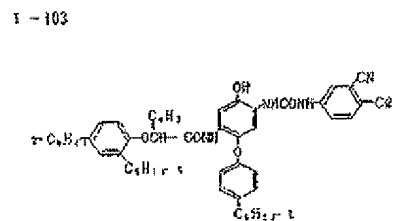
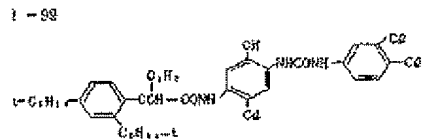
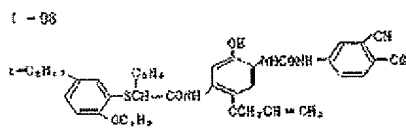
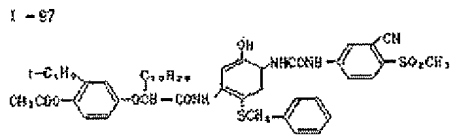
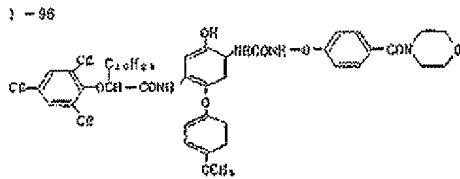
I - 94



I - 95



## 特開平1-200254 (10)



本発明において前記本発明のシアンカブラをハロゲン化炭素乳剤中に含有せしめるためには、従来公知の方法、例えば公知のジアルブタレート、トリクレジルホスフェート、ジノニルフェノール等の加温高沸点溶媒と酢酸アセチル、プロピオン酸等の加温低沸点溶媒との混合液に本発明のシアンカブラをそれぞれ単独で、あるいは併用して溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次いで高速攪拌機ミキサまたはコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に質調整剤を加するか、または上記乳化分散液をセツトした後、御断し、水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

本発明のシアンカブラの添加量は通常ハロゲン化銀1モル当り $1.0 \times 10^{-1}$ モル $\sim$ 1.0モル、好ましくは $5 \times 10^{-2}$ モル $\sim$  $8 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。

本発明のシアンカブラは単独で使用しても2個以上を併用してもかまわない。更に本発明のシアンカブラ以外のシアンカブラを併用してもかまわない。

特開平1-200254 (14)

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤は、露光により化学増感することができる、増感色素を備えて所望の波長域に光学的に増感される。

ハロゲン化銀乳剤には、かぶり防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、露光することができるが、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

カラー写真用感光材料の乳剤層には、カプラが用いられる。

更に色調正の効果を得ているカラードカプラ、銀合カプラ及び現像生成の酸化剤とのカップリングによって現像促進剤、露光促進剤、現像剤、ハロゲン化銀増感剤、調色剤、保護剤、かぶり剤、かぶり防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

感光材料には、フィルタ層、ハレーション防止

層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び/又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から脱出するかもしくは露光される染料が含有させられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスクベンジャ、蛍光増白剤、マット剤、清酒、画像安定剤、界面活性剤、色かぶり防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や露光促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ板、三酢酸セルローズ等を用いることができる。

本発明の感光材料を用いて色調画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

〔実施例〕

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

実施例1

実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中

の添加量は特に記載のない限り10<sup>3</sup>重量%の<sup>(2)</sup>を添す。また、ハロゲン化銀は銀に換算して示した。

トリメチルセルローズフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー写真感光材料1を制作した。

材料1(比較)

第1層:ハレーション防止層(HO-1)

黄色コロイド線を含むゼラチン層。

乾燥膜厚 3μm

第2層:中間層(I.S.)

2,5-ジ-1-オクタヒドロキノンの

乳化分散物を含むゼラチン層。

乾燥膜厚 1.0μm

第3層:高感度非感性的ハロゲン化銀乳剤層(RH-1)

平均粒径(平均)0.30μm、AgI 3モル%

を含むAgBrからなる

単分散乳剤(乳剤I:分布の広さ12%)

…銀密度1.8g/m<sup>2</sup>

増感色素I…

銀1モルに対して6×10<sup>-4</sup>モル

増感色素II…

銀1モルに対して1.0×10<sup>-4</sup>モル

シアンカプラ(C-1)…

銀1モルに対して0.06モル

カラードシアンカプラ(CC-1)…

銀1モルに対して0.003モル

D I R化合物(D-1)…

銀1モルに対して0.0015モル

D I R化合物(D-2)…

銀1モルに対して0.002モル

乾燥膜厚 3.5μm

第4層:高感度非感性的ハロゲン化銀乳剤層(RH-1)

平均粒径(平均)0.5μm、AgI 3.0モル%

を含むAgBrからなる

単分散乳剤(乳剤II:分布の広さ12%)

…銀密度1.3g/m<sup>2</sup>

増感色素I…

銀1モルに対して3×10<sup>-4</sup>モル

増感色素II…

銀1モルに対して1.0×10<sup>-4</sup>モル

## 特開平1-200254 (12)

- シアンカブラ<C-1>…  
銀1モルに対して0.02モル
- カロードシアンカブラ<CC-1>…  
銀1モルに対して0.0015モル
- DIR化合物(D-2)…  
銀1モルに対して0.001モル
- 乾燥膜厚 2.5 $\mu$ m
- 第5層: 中間層 (I.L.)  
第2層と同じ、ゼラチン層。  
乾燥膜厚 1.0 $\mu$ m
- 第6層: 低感度高感度性ハロゲン化銀乳剤層(OL-1)  
乳剤I…塗布量1.5g/m<sup>2</sup>  
増感色素III…  
銀1モルに対して2.5 $\times 10^{-4}$ モル  
増感色素IV…  
銀1モルに対して1.2 $\times 10^{-4}$ モル
- マゼンタカブラ(M-1)…  
銀1モルに対して0.050モル
- カロードマゼンタカブラ(CM-1)…  
銀1モルに対して0.008モル
- ハイドロキソンの乳化分散物とを含むゼラチン層。  
乾燥膜厚 1.2 $\mu$ m
- 第9層: 低感度高感度性ハロゲン化銀乳剤層(BL-1)  
平均粒径0.48 $\mu$ m, AgI 3.0モル%を含むAgBrからなる  
単分散乳剤(乳剤II:分布の広さ12%)  
…銀塗布量0.9g/m<sup>2</sup>  
増感色素V…  
銀1モルに対して1.3 $\times 10^{-4}$ モル
- イエロカブラ(Y-1)…  
銀1モルに対して0.29モル
- 乾燥膜厚 3.5 $\mu$ m
- 第10層: 高感度高感度性乳剤層(BH-1)  
平均粒径0.8 $\mu$ m, AgI 3.0モル%を含むAgBrからなる  
単分散乳剤(乳剤IV:分布の広さ12%)  
…銀塗布量0.5g/m<sup>2</sup>  
増感色素V…  
銀1モルに対して1.0 $\times 10^{-4}$ モル
- DIR化合物(D-1)…  
銀1モルに対して0.0010モル
- DIR化合物(D-3)…  
銀1モルに対して0.0030モル
- 乾燥膜厚 3.5 $\mu$ m
- 第7層: 高感度高感度性ハロゲン化銀乳剤層(GH-1)  
乳剤III…塗布量銀1.4g/m<sup>2</sup>  
増感色素III…  
銀1モルに対して1.5 $\times 10^{-4}$ モル  
増感色素IV…  
銀1モルに対して1.0 $\times 10^{-4}$ モル
- マゼンタカブラ(M-1)…  
銀1モルに対して0.020モル
- カロードマゼンタカブラ(CM-1)…  
銀1モルに対して0.002モル
- DIR化合物(D-3)…  
銀1モルに対して0.0010モル
- 乾燥膜厚 2.5 $\mu$ m
- 第8層: イエロフィルタ層(YC-1)  
黄色コロイド銀と2,5-ジ-*t*-オクテル  
イエロカブラ(Y-1)…  
銀1モルに対して0.08モル
- DIR化合物(D-2)  
銀1モルに対して0.0015モル
- 乾燥膜厚 2.5 $\mu$ m
- 第11層: 第1保護層(Pro-1)  
沃美化銀(AgI 2モル%平均粒径0.07 $\mu$ m)  
…銀塗布量0.5g/m<sup>2</sup>  
紫外線吸収剤 UV-1, UV-2を含むゼラチン層  
乾燥膜厚 2.0 $\mu$ m
- 第12層: 第2保護層(Pro-2)  
ポリメチルメタクリレート粒子(直径1.5 $\mu$ m)及びホルマリンスカベンジャ(HS-1)を含むゼラチン層  
乾燥膜厚 1.5 $\mu$ m
- 尚各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤(H-1)や界面活性剤を添加した。  
賦材1の各層に含まれる化合物は下記の通りである。

特開平1-200254 (13)

増感色素 I ; アンヒドロ・5,5'-ジクロロ・9-エチル・3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)チアカルボシアニンヒドロキッド

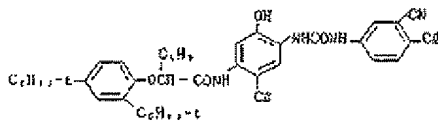
増感色素 II ; アンヒドロ・9-エチル・3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)・4,5,4',5'-ジベンゾチアカルボシアニンヒドロキッド

増感色素 III ; アンヒドロ・5,5'-ジフェニル・9-エチル・3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンヒドロキッド

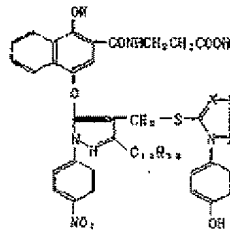
増感色素 IV ; アンヒドロ・9-エチル・3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)・5,6,5',6'-ジベンゾオキサカルボシアニンヒドロキッド

増感色素 V ; アンヒドロ・3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)・4,5-ベンゾ・5'-メトキシチアシアニン

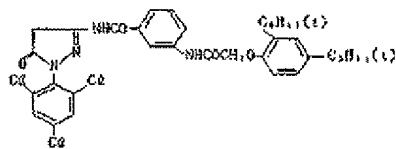
C - 1 : 既示化合物 1-104



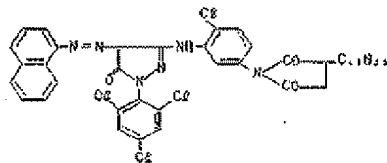
D - 3



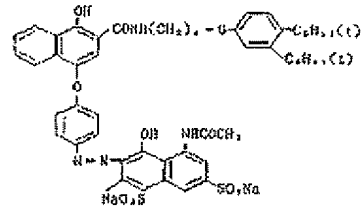
M - 1



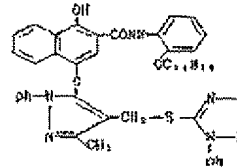
C N - 1



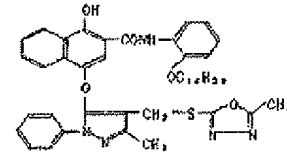
C C - 1



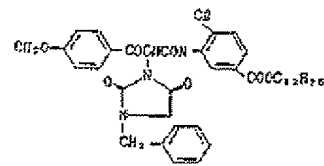
D - 1



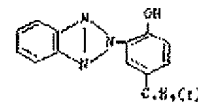
D - 2



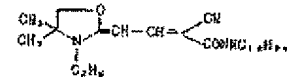
Y - 1



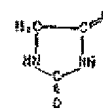
U V - 1



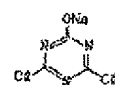
U V - 2



H S - 1



H - 1



特開平1-200254 (14)

次に、試料1において、第3層及び第4層のシアンカプラ(C-1)を表-1に示すごとくおきかえ、また第3、4、6、7、9及び10層のハロゲン化銀乳剤層の乳剤形成時に一般式(S)で表される化合物を表-1に示すごとく添加し、試料No.2~No.23を作成した。

このようにして得られた各試料を通常の方法でウェッジ露光した後、下記により現象処理を行った。

現象は下記発色現象液組成の現象液を用い33°Cで3分15秒を中心にして±30秒露光時間を変化させて発色現象を行ない、下記の組成の漂白液、定着液、安定化液を用いてそれぞれ下記の時間で漂白処理、定着処理、安定化処理を行なうと共に水洗処理を行った。

発色現象液組成：

- 4-アミノ-3-ピリジル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-アミン硫酸塩 4.75g
- 無水亜硫酸ソーダ 4.25g

- ホルマリン37%水溶液 5.0g
- コニダックス(小田六写真工業(株)製) 7.5g

水を加えて1gとする。

- 現象処理工程(33°C) 処理時間
- 発色現象 ... 3分15秒 ± 30秒
- 漂白 ... 4分30秒
- 水洗 ... 3分15秒
- 定着 ... 6分30秒
- 水洗 ... 3分15秒
- 安定化 ... 1分30秒

上記のように処理したNo.1~No.23の感度性能のかぶり、相対感度、2分45秒で現象処理した場合と3分45秒で現象処理した場合のかぶりの差(Δかぶり)の測定結果を表-1に示す。

なお、表-1において①かぶりおよび②相対感度は標準現象処理(現象時間3分15秒)の結果であり、③は現象時間変化の2分45秒と3分45秒の発色現象時間のちがひによるかぶりの変化である。

以下余白

- ヒドロキシルアミン1/2硫酸塩 2.0g
- 無水硫酸カリウム 37.5g
- 過化ナトリウム 1.5g
- ニトリロトリ酸塩3ナトリウム塩(1水塩) 2.5g
- 水酸化カリウム 1.0g

水を加えて1gとし、pH10.0に調整する。

漂白液組成：

- メチレンジアミンテトラ酢酸鉄アンモニウム塩 100.0g
- ニウム塩 10g
- メチレンジアミンテトラ酢酸2アンモニウム塩 150.0g
- 水酸化カリウム 10.0g

水を加えて1gとし、pH6.0に調整する。

定着液組成：

- チオ硫酸アンモニウム50%水溶液 102mg
- 無水亜硫酸ナトリウム 12.4g

水を加えて1gとし、pH6.5に調整する。

安定化液組成：

表-1

試料No.	シアンカプラ	添加化合物 化合物名, 濃度(mg/100)	① かぶり	② 相対感度	③ Δかぶり	備考
1	I-10a	なし	0.10	100	0.14	比較
2	"	S-7 150	0.08	99	0.09	不明
3	"	S-3 "	0.08	98	0.08	"
4	"	S-4 "	0.07	98	0.08	"
5	"	S-5 "	0.08	99	0.08	"
6	"	S-12 "	0.08	98	0.08	"
7	"	S-11 "	0.08	98	0.09	"
8	"	S-1 "	0.07	97	0.08	"
9	"	S-6 "	0.07	98	0.08	"
10	"	S-2 "	0.07	98	0.08	"
11	"	S-8 "	0.07	97	0.06	"
12	"	S-9 "	0.08	99	0.07	"
13	"	S-10 "	0.05	98	0.07	"
14	"	S-7 250	0.07	98	0.07	"
15	"	S-3 "	0.07	97	0.07	"
16	"	S-4 "	0.06	97	0.07	"
17	"	S-5 "	0.07	97	0.06	"
18	"	S-12 "	0.07	97	0.07	"
19	"	S-11 "	0.07	97	0.08	"
20	"	S-1 "	0.07	96	0.06	"
21	"	S-6 "	0.08	98	0.06	"
22	"	S-2 "	0.06	97	0.06	"
23	I-10a	なし	0.12	120	0.16	比較
24	"	S-7 150	0.06	124	0.09	不明
25	"	S-1 "	0.04	125	0.10	"

特開平1-200254 (16)

試料 No.	シアン カプラー	添加化合物 化合物名、量 (mg/kg材料)	① かぶり	② 相対感度	③ Δかぶり	備考
26	1-100	S-4 150	0.09	123	0.09	本発明
27	"	S-5 "	0.08	124	0.08	"
28	"	S-12 "	0.09	124	0.09	"
29	"	S-11 "	0.09	125	0.09	"
30	"	S-1 "	0.08	124	0.08	"
31	"	S-6 "	0.08	122	0.09	"
32	"	S-2 "	0.08	121	0.08	"
33	"	S-8 "	0.10	123	0.08	"
34	"	S-9 "	0.10	122	0.07	"
35	"	S-10 "	0.09	124	0.07	"
36	"	S-7 250	0.07	124	0.07	"
37	"	S-3 "	0.07	122	0.08	"
38	"	S-4 "	0.08	121	0.07	"
39	"	S-5 "	0.08	120	0.08	"
40	"	S-12 "	0.08	120	0.08	"
41	"	S-11 "	0.07	122	0.07	"
42	"	S-1 "	0.08	122	0.08	"
43	"	S-8 "	0.07	120	0.07	"
44	"	S-2 "	0.08	120	0.07	"
45	1-31	S-7 150	0.09	119	0.08	"
46	1-48	"	0.08	108	0.08	"
47	1-57	"	0.09	128	0.09	"
48	1-60	"	0.08	116	0.08	"
49	1-61	"	0.07	113	0.09	"
50	1-64	"	0.07	119	0.08	"
51	1-66	"	0.07	114	0.07	"

試料 No.	シアン カプラー	添加化合物 化合物名、量 (mg/kg材料)	① かぶり	② 相対感度	③ Δかぶり	備考
52	1-71	S-7 150	0.07	119	0.09	本発明
53	1-75	"	0.09	118	0.10	"
54	1-101	"	0.08	117	0.08	"
55	1-103	"	0.08	118	0.08	"
56	1-21	S-1 "	0.09	114	0.08	"
57	1-02	"	0.07	112	0.08	"
58	1-51	"	0.08	120	0.10	"
59	1-80	"	0.08	121	0.10	"
60	1-91	"	0.07	111	0.08	"
61	1-55	"	0.08	112	0.09	"
62	1-86	"	0.10	113	0.09	"
63	1-71	"	0.08	119	0.08	"
64	1-75	"	0.08	120	0.08	"
65	1-101	"	0.09	118	0.09	"
66	1-103	"	0.09	121	0.09	"
67	1-21	S-4 250	0.10	119	0.08	"
68	1-43	"	0.08	113	0.09	"
69	1-51	"	0.09	121	0.08	"
70	1-69	"	0.09	122	0.08	"
71	1-61	"	0.08	119	0.09	"
72	1-64	"	0.08	111	0.08	"
73	1-66	"	0.07	114	0.08	"
74	1-71	"	0.08	113	0.08	"
75	1-75	"	0.08	112	0.10	"
76	1-101	"	0.08	119	0.09	"
77	1-103	"	0.09	112	0.08	"

試料 No.	シアン カプラー	添加化合物 化合物名、量 (mg/kg材料)	① かぶり	② 相対感度	③ Δかぶり	備考
78	1-48	S-5 250	0.09	114	0.09	本発明
79	1-60	"	0.08	116	0.08	"
80	1-66	"	0.07	116	0.08	"
81	1-43	S-12 "	0.07	115	0.09	"
82	1-60	"	0.08	113	0.10	"
83	1-66	"	0.07	116	0.08	"

表 1 から明らかなように、本発明の試料は、感度を実質的に下げることなくかぶりを更に低下し、かつ現像処理条件の変動による性能が著しく改良されている。

又、試料 2 及び 14 のシアンカプラー 1-104 の代りにシアンカプラー 1-3 を用いた場合でもかぶり及び現像処理条件の変動による性能を改良することができた。

出願人 コニカ株式会社